

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-209689
 (43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.CI. C09D181/02
 C08G 75/08
 C09D163/00

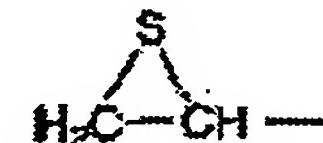
(21)Application number : 10-016697 (71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE
 (22)Date of filing : 29.01.1998 (72)Inventor : CHINO KEISUKE
 IGAWA KATSUHIRO

(54) RESIN COMPOSITION FOR COATING AND COATING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin compsn. which emits a low odor, adheres well to a substrate, and is excellent in curability regardless of its long pot life by incorporating a compd. formed by completely or partly substituting oxirane rings of an epoxy compd. with thiirane rings and a curing agent into the same.

SOLUTION: This. resin compsn. is prep'd. by compounding a compsn. comprising (A) a compd. which is prep'd. by reacting an epoxy compd. with an episulfidizing agent in a polar solvent to completely or partly substitute the oxirane rings of the epoxy compd. with thiirane rings of the formula and has thiirane rings only or thiiran rings and oxirane rings in the molecule or comprising compd. A and (B) a compd. having oxirane rings but no thiirane ring, the ratio of the content of oxirane ring to that of thiirane ring in the compsn. being (90/10)-(0/100), with at least one curing agent selected from among hydroxyl, mercapto, amino, and carboxyl compds.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-209689

(43)公開日 平成11年(1999)8月3日

(51) Int.Cl.⁶
 C 0 9 D 181/02
 C 0 8 G 75/08
 C 0 9 D 163/00

識別記号

F I
 C 0 9 D 181/02
 C 0 8 G 75/08
 C 0 9 D 163/00

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平10-16697

(22)出願日 平成10年(1998)1月29日

(71)出願人 000006714
 横浜ゴム株式会社
 東京都港区新橋 5 丁目36番11号

(72)発明者 知野 圭介
 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株
 式会社平塚製造所内

(72)発明者 井川 勝弘
 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株
 式会社平塚製造所内

(74)代理人 弁理士 渡辺 望穂 (外 1 名)

(54)【発明の名称】 塗料およびコーティング剤用樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】ポットライフが長いにもかかわらず硬化性に優れ、従来のエポキシ樹脂系接着剤よりも高い接着力を有し、臭気も低く、基材密着性に優れる塗料およびコーティング剤用樹脂組成物の提供。

【解決手段】エポキシ基含有化合物が有するオキシラン環の全部または一部をチイラン環に置換してなる化合物(A)、または該化合物(A)と分子内にオキシラン環を有し、チイラン環を含まない化合物(B)とを含み、オキシラン環/チイラン環の含有割合が90/10~0/100であって、さらに、水酸基、メルカブト基、アミノ基、もしくは、カルボキシル基を含む化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の硬化剤を含む塗料およびコーティング剤用樹脂組成物。

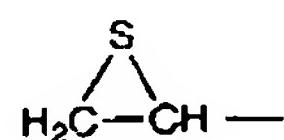
(2)

特開平11-209689

【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ化合物が有するオキシラン環の全部または一部を下記式(1)：

【化1】



(1)

で表されるチラン環に置換してなる化合物(A)、または該化合物(A)と分子内にオキシラン環を有し、チラン環を含まない化合物(B)とを含み、オキシラン

10%≤X<50%の場合

50%≤X≤100%の場合

【請求項3】前記化合物(A)、または、該化合物(A)および前記化合物(B)の合計量100重量部に対し、さらに、改質用充填剤を3~50重量部を含む請求項1または2に記載の塗料およびコーティング剤用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は塗料およびコーティング剤用樹脂組成物に関し、詳しくは、ポットライフが十分であるにもかかわらず硬化性に優れ、基材密着性にも優れ、臭気が低い塗料およびコーティング剤用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりエポキシ樹脂組成物は、各種特性、特に接着力に優れるため、塗料をはじめ、コーティング剤、接着剤等の各分野に適用されている。しかしながら、通常使用されるエポキシ樹脂組成物は、そのほとんどが主剤と硬化剤とからなる2液型であり、混合後すぐに硬化反応が進むため使用可能な時間が短く、作業性に問題があった。このため可使時間を長くする方法として、例えばブロックイソシアネート変性エポキシ樹脂等の潜在性硬化剤を使用する方法等があるが、該硬化剤は本来加熱硬化形であり、常温乾燥用としては実用上満足できるものではない。また、反応性の低い例えば脂肪族エポキシ樹脂等を主剤に用いる方法があるが、しかしながらこの方法では、可使時間は長くなったものの、乾燥性が低下し皮膜の硬化が極端に遅くなり作業効率が低下するという問題があった。チオール系化合物を硬化剤として用いれば速硬化性は得られるが、チオール系化合物は臭気が強く作業環境が悪化する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、このエポキシ樹脂組成物の接着力は、主として硬化反応により発生する水酸基によって発現するものと考えられている。し

10%≤X<50%の場合

50%≤X≤100%の場合

【0007】前記化合物(A)、または、該化合物

環/チラン環の含有割合が90/10~0/100であり、さらに、水酸基、メルカプト基、アミノ基、もしくは、カルボキシル基を含む化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の硬化剤を含む塗料およびコーティング剤用樹脂組成物。

【請求項2】オキシラン環およびチラン環の合計に占めるチラン環のモル分率をX、オキシラン環およびチラン環の合計に対する硬化剤の当量比をYとした場合に、X、Yが以下に示す関係を有する請求項1に記載の塗料およびコーティング剤用樹脂組成物。

$$Y = (100 - X) / 100 \pm 0.2$$

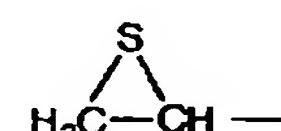
$$Y = 0.1 \sim 0.7$$

かし、この水酸基は反応性(酸性度)が低く、物理的な親和力によって接着力が発現していると考えられている。したがって、硬化時に水酸基よりも化学的な反応性の高い置換基を発生させることができると高反応性の官能基を分子内に導入すれば、従来のエポキシ樹脂組成物よりも高い接着力あるいは基材密着力を有し、かつ速硬化性の塗料あるいはコーティング剤を得ることができると期待される。

【0004】そこで、本発明の目的は、ポットライフが長いにもかかわらず硬化性に優れ、従来のエポキシ樹脂系接着剤よりも高い基材密着性を有し、臭気も低い塗料およびコーティング剤用樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記課題を解決するために、エポキシ化合物が有するオキシラン環の全部または一部を下記式(1)：



(1)

で表されるチラン環に置換してなる化合物(A)、または該化合物(A)と分子内にオキシラン環を有し、チラン環を含まない化合物(B)とを含み、オキシラン環/チラン環の含有割合が90/10~0/100であり、さらに、水酸基、メルカプト基、アミノ基、もしくは、カルボキシル基を含む化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の硬化剤を含む塗料およびコーティング剤用樹脂組成物を提供する。

【0006】前記塗料およびコーティング剤用樹脂組成物において、オキシラン環およびチラン環の合計に占めるチラン環のモル分率をX、オキシラン環およびチラン環の合計に対する硬化剤の当量比をYとした場合に、X、Yが以下に示す関係を有するのが好ましい。

$$Y = (100 - X) / 100 \pm 0.2$$

$$Y = 0.1 \sim 0.7$$

(A) および前記化合物(B)の合計量100重量部に

(3)

特開平11-209689

対し、さらに、改質用充填剤を3～50重量部を含むのが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の塗料およびコーティング剤用樹脂組成物（以下、本発明の組成物と記す）について詳細に説明する。本発明の組成物の主成分である化合物（A）は、エポキシ化合物が有するオキシラン環の全部または一部をチイラン環に置換してなる化合物であり、分子内のオキシラン環の全部がチイラン環に置換され、チイラン環のみを有する化合物（A-1）、あるいは分子内のオキシラン環の一部のみがチイラン環に置換され、チイラン環とオキシラン環とを併有する化合物（A-2）のいずれであってもよい。

【0009】化合物（A）を得るために用いられるエポキシ化合物は、例えば、下記式（a）、（b）、（c）、（d）、（e）または（f）において、置換基Yが全て下記式（2）：

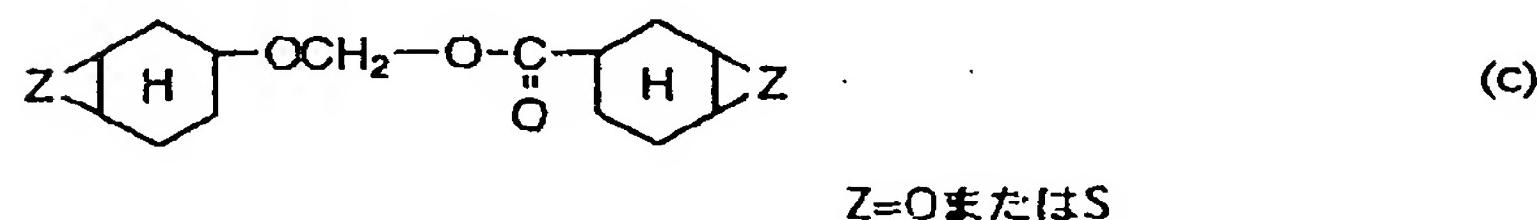
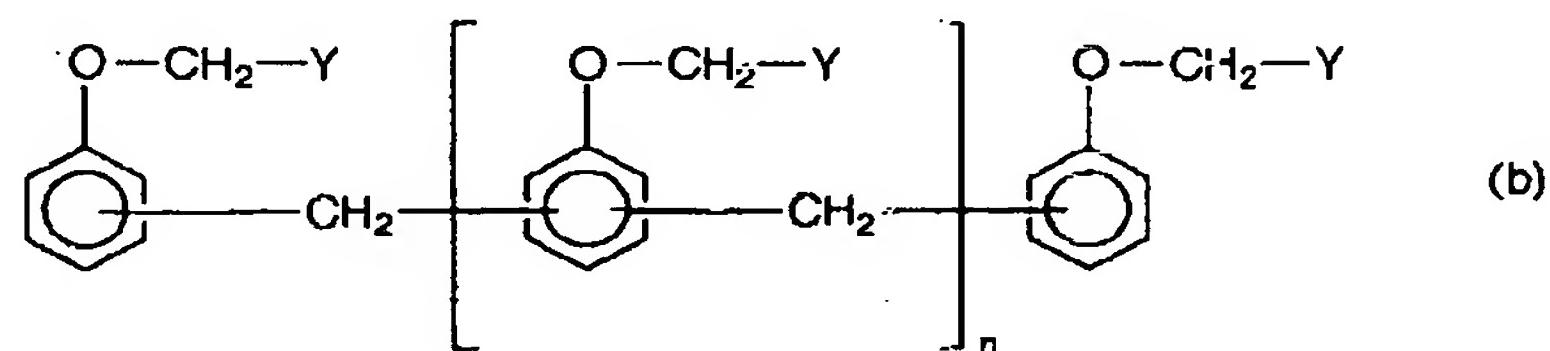
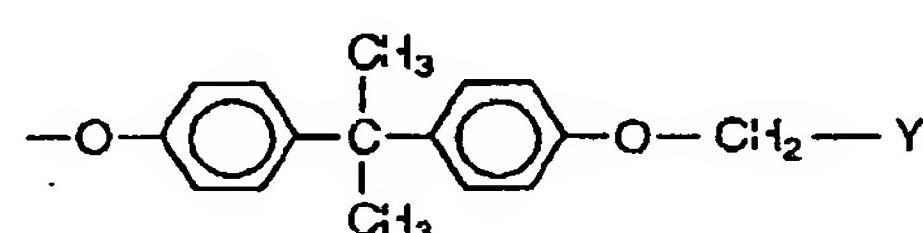
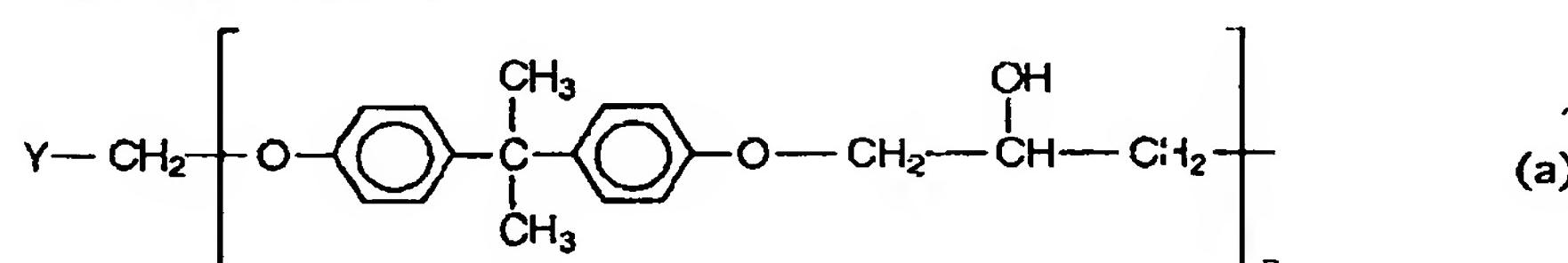
【化3】



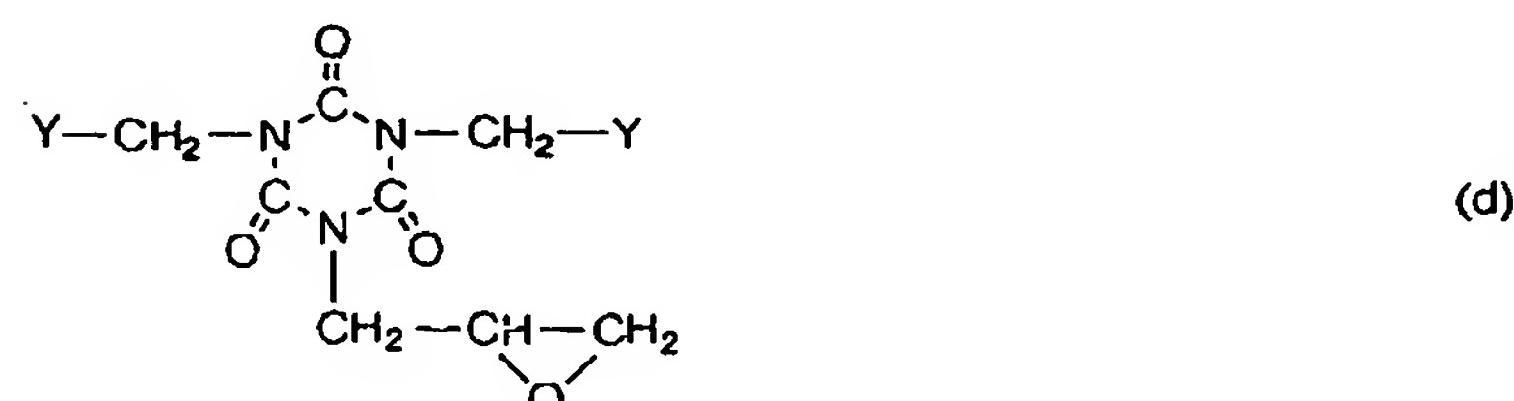
で表されるオキシラン環、またはZが酸素原子である化合物である。また、nは、0または0以上の数である。

【0010】

【化4】



Z=OまたはS

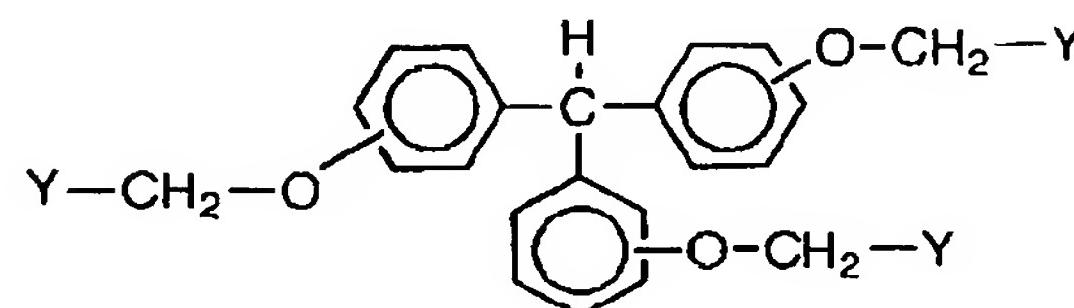


【0011】

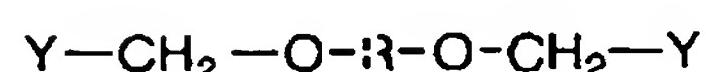
【化5】

(4)

特開平11-209689



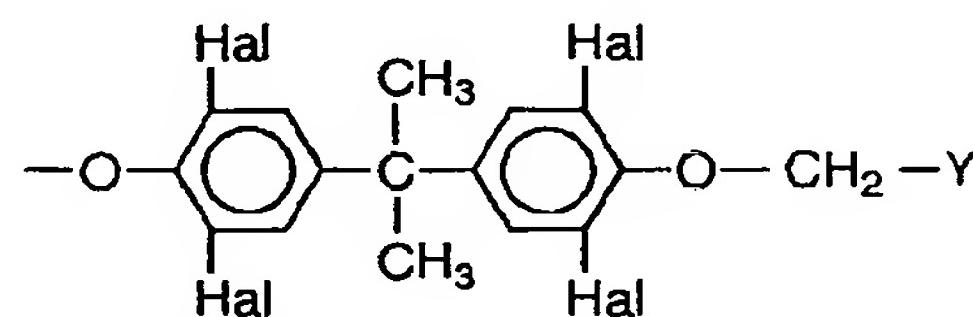
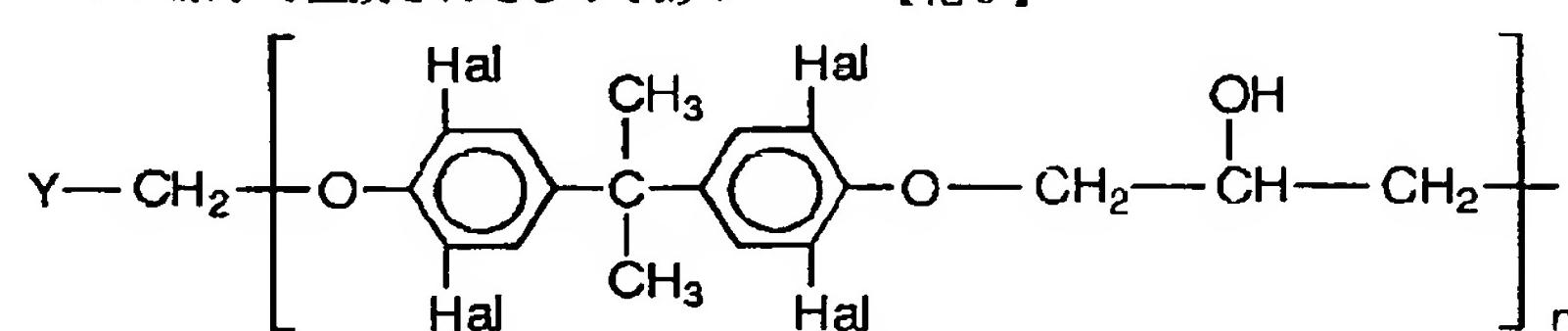
(e)



(f)

また、これらのエポキシ化合物は、分子内の水素原子またはその他の基がハロゲン原子で置換されたものであつてもよい。例えば、下記式(g)：

【化6】



(式中、Halはハロゲン原子を示す)で表される化合物であつてもよい。ハロゲン原子としては、臭素、塩素、フッ素等が挙げられる。

【0012】本発明において、化合物(A)は、前記式(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、または(g)において、2以上のYの少なくとも1つが、前記式(1)で表されるチイラン環であり、チイラン環以外のYは前記式(2)で表されるオキシラン環である化合物、またはZの少なくとも1つがSであり、他のZがOである化合物である。

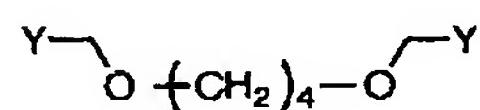
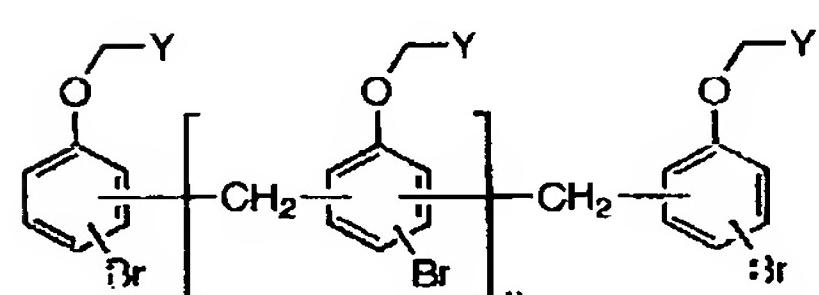
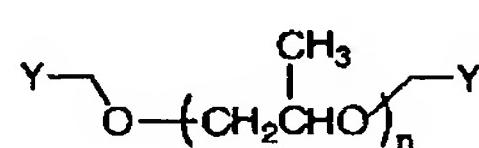
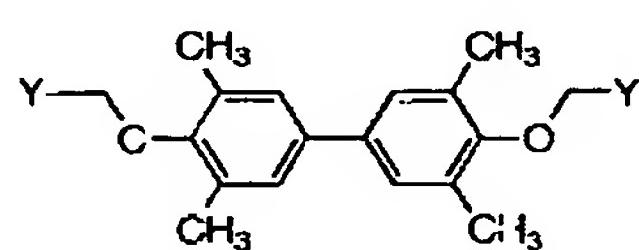
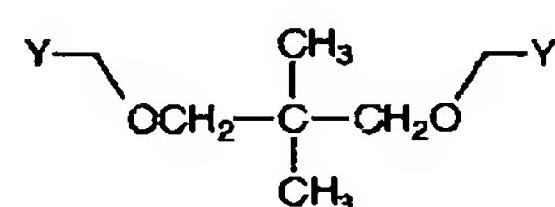
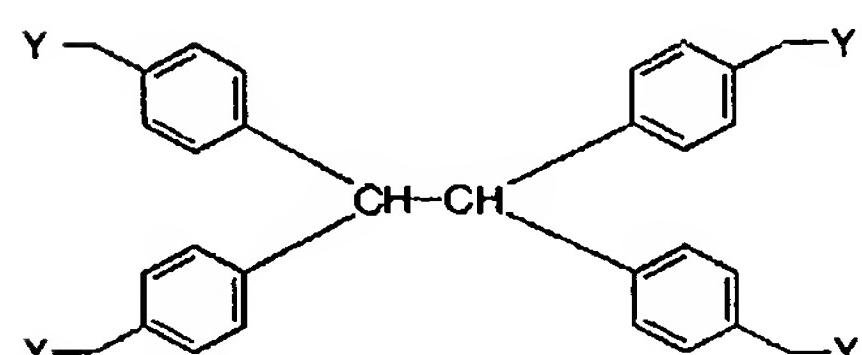
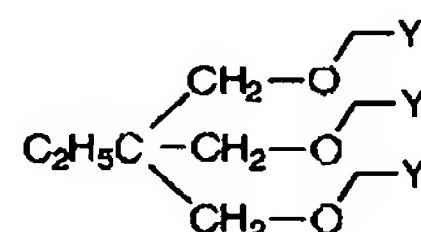
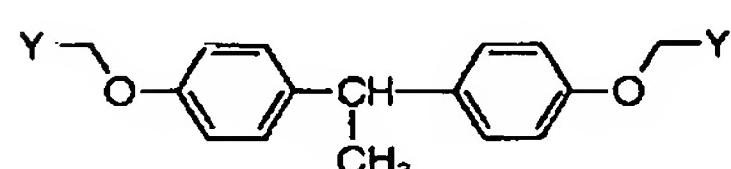
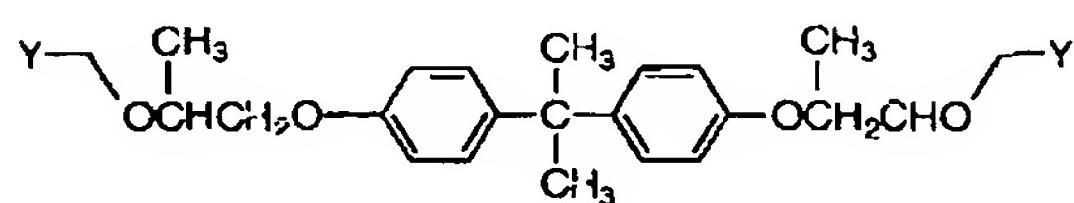
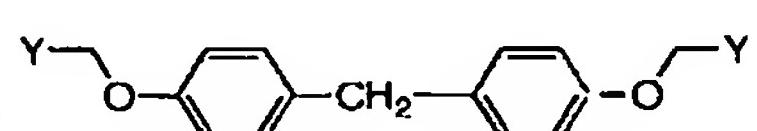
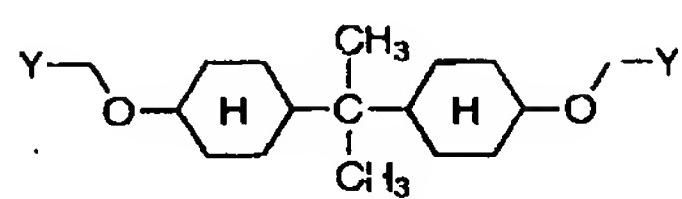
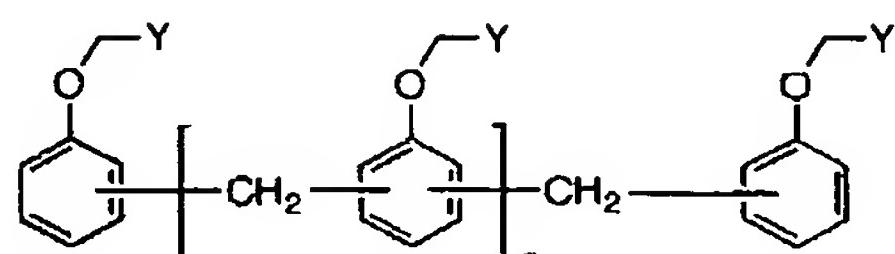
【0013】この化合物(A)の具体例として、下記式で表されるものが挙げられる。下記のそれぞれの式において、2以上のYの少なくとも1つが前記式(1)で表されるチイラン環であり、チイラン環以外のYは前記式(2)で表されるオキシラン環である化合物、またはZの少なくとも1つがSであり、他のZがOである化合物である。また、nは、0または0以上の数である。

【0014】

【化7】

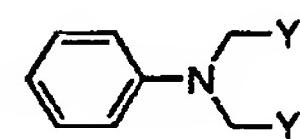
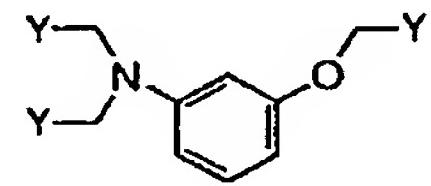
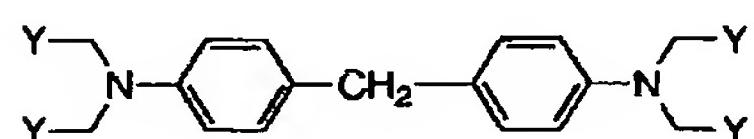
(5)

特開平11-209689

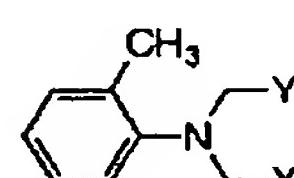


【0015】
【化8】

【0016】
【化9】



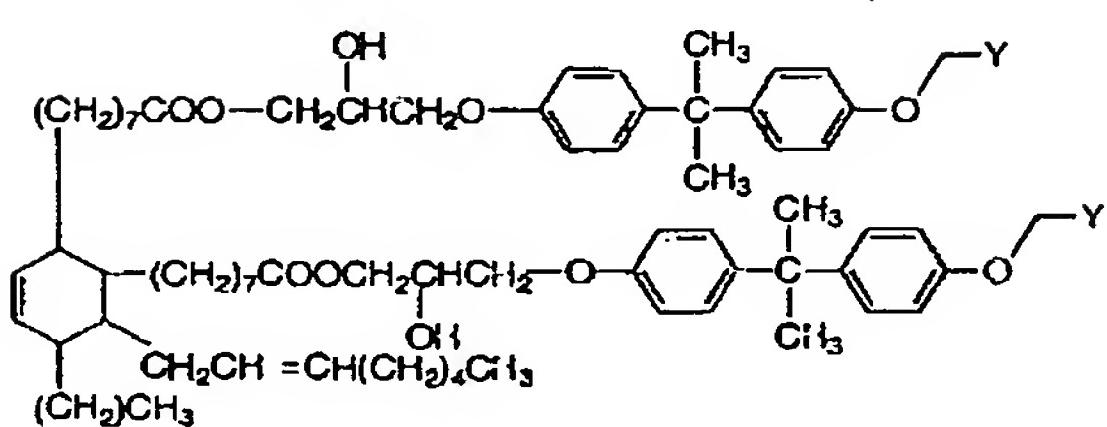
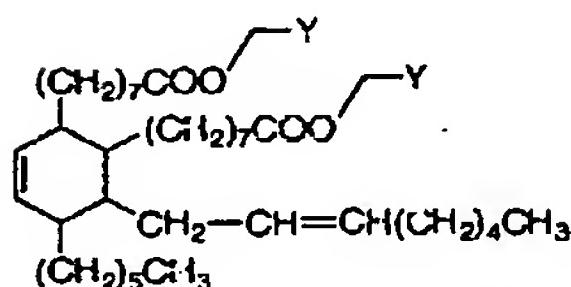
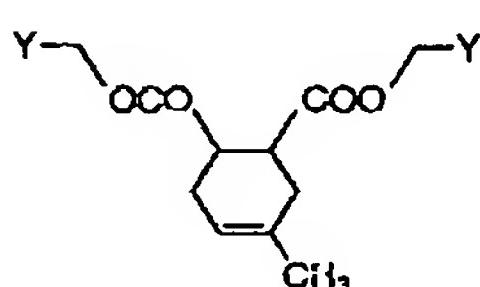
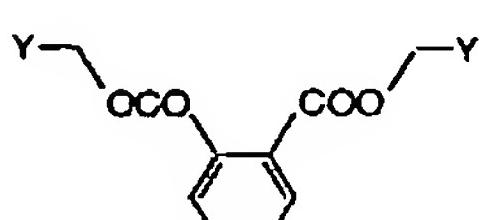
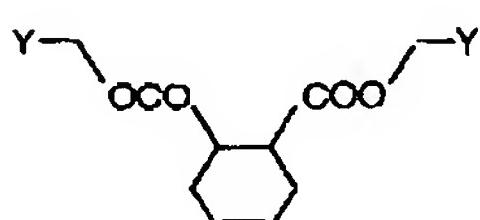
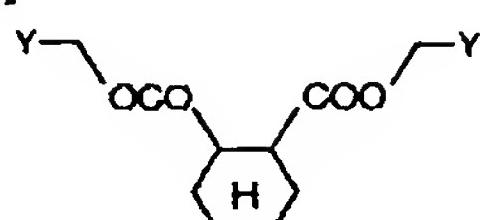
【0017】



(6)

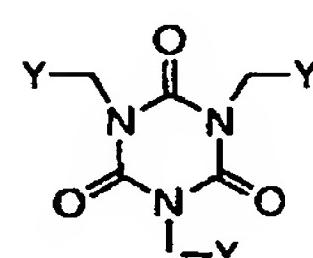
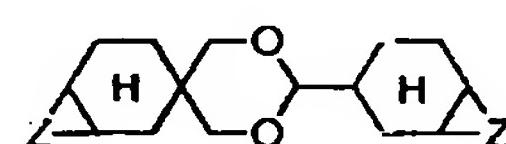
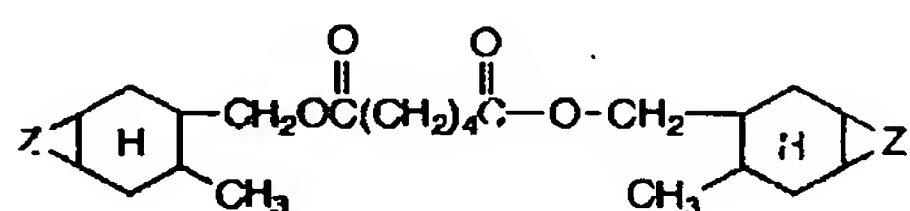
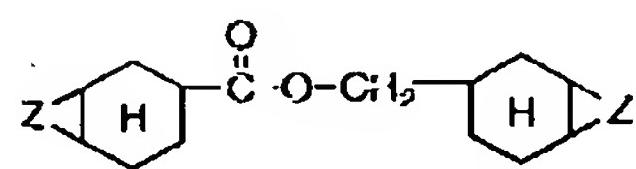
特開平11-209689

【化10】



【0018】

【化11】



【0019】この化合物（A）の製造は、前記エポキシ化合物と、エピスルフィド化剤とを、極性溶媒中で、強攪拌下に反応させる方法にしたがって行うことができる。

【0020】用いられるエピスルフィド化剤としては、例えば、チオシアノ酸カリウム（KSCN）、チオ尿素等が挙げられる。

【0021】極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、アセトン、水、あるいはこれらの混合溶媒等を用いることができる。特に、エピスルフィド化剤としてKSCNを用いる場合、チイラン化率が50%、すなわち、オキシラン環/チイラン環の含有割合が1/1の化合物（A）を得るためにには、水/エタノールの2/1混合溶媒を用いるのが好ましい。また、チイラン化率が100%、すなわち、オキシラン環/チイラン環の含有割合が0/100の化合物（A）を得るためにには、溶媒としてアセトンを用いるのが好ましい。

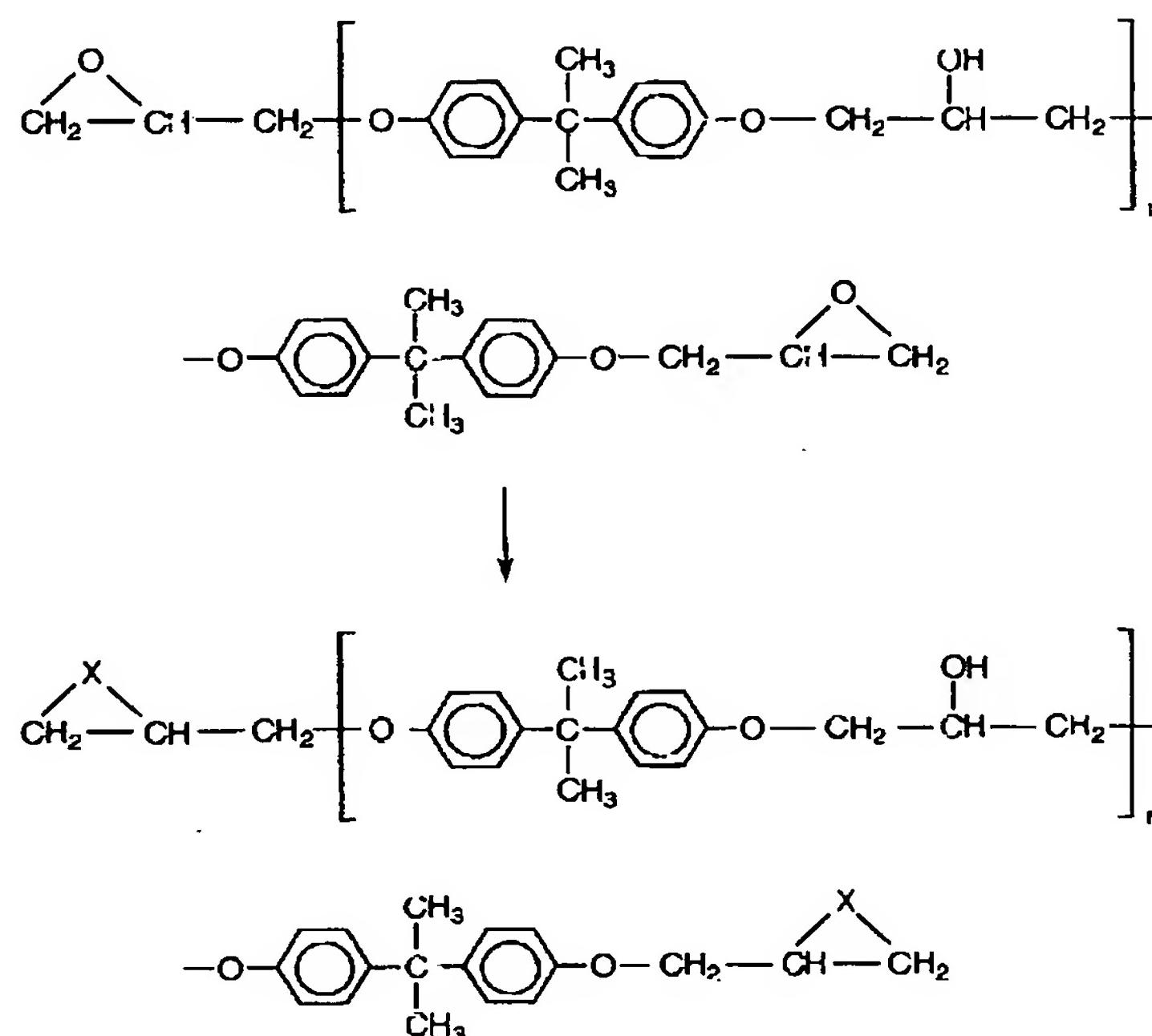
【0022】反応は、通常、10～35℃の温度範囲、例えば、室温下、10～40時間程度、例えば、20時間程度の反応時間で行うことができる。また、反応の雰囲気は、空气中でもよいし、窒素等の不活性雰囲気でもよい。

【0023】この化合物（A）の製造の具体例として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を出発原料として、チイラン環を有する化合物（A）を製造する方法を例にとると、下記反応式で表される方法にしたがって行うことができる。ここでXはSまたはOである。

【化12】

(7)

特開平11-209689



【0024】本発明の組成物に含有される分子内にオキシラン環を有し、チイラン環を含まない化合物（B）としては、前述の化合物（A）を得るために用いられるエポキシ化合物として例示されるエポキシ化合物の全てが利用可能である。具体的には、化合物（A）の具体例として挙げられている前記全ての式の置換基Yが前記式（2）で表されるオキシラン環である化合物、または、すべてのZがOである化合物が例示される。nは0または、0以上の数である。これらの中でも、基材密着性の観点から、分子内にオキシラン環を2個持つ2官能エポキシ化合物が好ましく、分子内にオキシラン環を2個持つ芳香族系の2官能エポキシ化合物がより好ましい。

【0025】本発明の組成物は、チイラン環のみを有する化合物（A-1）と、チイラン環とオキシラン環を併有する化合物（A-2）との両者を含んでいてもよいし、いずれか一方のみを含むものであってもよい。例えば、下記のいずれの成分の組合せからなるものであってもよい。

(i) 化合物（A-1）と、化合物（B）とを含む組成物

(ii) 化合物（A-2）のみを含む組成物

(iii) 化合物（A-2）と、化合物（B）とを含む組成物

(iv) 化合物（A-1）と、化合物（A-2）と、化合物（B）とを含む組成物

特に、本発明において、高密着力を発現する組成物が求められる場合には、前記の(iii)の組合せからなる組成物が好ましい。

【0026】本発明の組成物において、オキシラン環/

チイラン環の含有割合は、90/10～0/100の範囲で、硬化時間とポットライフとのバランスに応じて決めることができる。硬化時に水酸基とメルカプト基の両方の基を発生させることができ、高密着力を示す組成物が得られる点で、好ましくは50/50～90/10の範囲である。チイラン環のみを有する化合物を用い、オキシラン環のみを有する化合物を用いない場合は、極めて速い硬化性を示す。

【0027】本発明の組成物は、さらに水酸基、メルカプト基、アミノ基、もしくは、カルボキシル基を含む化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の硬化剤を含む。この硬化剤としては、アミン系硬化剤、カルボン酸系硬化剤、塩基性活性水素化合物、イミダゾール類、ポリメルカプタン系硬化剤、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、潜在性硬化剤等が挙げられる。

【0028】本発明の組成物は、前記化合物（A）、または化合物（A）および化合物（B）と、硬化剤とを、それぞれ別体としておき、接着剤としての使用時に、両者を所定の割合で混合して、接着剤の調合を行う二液型組成物とすることができる。また、本発明の組成物は、前記化合物（A）、または化合物（A）と化合物（B）を、加熱または加圧により硬化作用を発揮する潜在性硬化剤と混合して、一液型組成物とすることもできる。

【0029】アミン系硬化剤の具体例として、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン、ヘキサメチレンジアミン、イミノビスプロピリアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、1,3,6-トリスアミノメチルヘキサン等のポリアミン；トリメチルヘキサメチレンジアミ

ン、ポリエーテルジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン等のポリメチレンジアミン；メンセンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、N-アミノエチルピペラジン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビスアミノメチルシクロヘキサン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン等の脂環式ポリアミン；メタキシリレンジアミン等の芳香環を含む脂肪族ポリアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルфон、ジアミノジエチルジフェニルメタン等の芳香族ポリアミン、また、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラスピロ(5, 5)ウンデカン等が挙げられる。また、アミンアダクト(ポリアミンエポキシ樹脂アダクト)、ポリアミン-エチレンオキシドアダクト、ポリアミン-プロピレンオキシドアダクト、シアノエチル化ポリアミン、脂肪族ポリアミンとケトンとの反応物であるケチミン；直鎖状ジアミン、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、ピペリジン、ピリジン、ベンジルジメチルアミン、ピコリン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルアミノフェノール、ジメチルアミノp-クレゾール、N, N'-ジメチルピペラジン、ピペリジン、1, 4-ジアザジシクロ(2, 2, 2)オクタン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-1等の第二アミン類または第三アミン類など、あるいはダイマー酸とジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等のポリアミンとを反応させてなる液体ポリアミドなどが挙げられる。

【0030】カルボン酸系硬化剤の具体例として、アジピン酸、アゼライン酸、デカンドカルボン酸等のポリカルボン酸などが挙げられる。

【0031】塩基性活性水素化合物の具体例としては、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジドなどが挙げられる。

【0032】イミダゾール類の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾリウム・イ

10%≤X<50%の場合

50%≤X≤100%の場合

この範囲よりも硬化剤の当量比が大きいと、従来硬化剤は高価であるため、原料コストが高くなり好ましくない。この範囲よりも硬化剤の当量比が小さいと、硬化反応が十分に進まず組成物が硬化せず、密着性に劣る。本

ソシアメレート、2, 4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリン-1]-エチル-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2-エチル-4-メチルイミダゾリン-1]-エチル-S-トリアジン等が挙げられる。

【0033】ポリメルカプタン系硬化剤の具体例としては、2, 2'-ビスマルカブトエチルエーテルの部分エポキシ付加物、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート、ジペンタエリスリトールヘキサチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオグリコレート等のチオグリコール酸のエステル、末端にメルカブト基を有するポリスルフィドゴム等のメルカブト基を含む化合物などが挙げられる。

【0034】また、一液型硬化剤の調製に用いられる潜在性硬化剤としては、n-ヘキシルアミン、モノエチルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミン、ピペリジン、トリエチルアミン、アニリン等のアミンと、三フッ化ホウ素との化合物である三フッ化ホウ素-アミン錯体；ジシアンジアミド、またはo-トリルビグアニド、 α -2, 5-ジメチルビグアニド、 α , ω -ジフェニルビグアニド、5-ヒドロキシナフチル-1-ビグアニド等のジシアンジアミドの誘導体；コハク酸ヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド、p-オキシ安息香酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、フェニルアミノプロピオン酸ヒドラジド等の酸ヒドラジド；ジアミノマレオニトリルまたはその誘導体；ジアリルメラミン等のメラミンの誘導体；カルボン酸エステルとジメチルヒドラジンとエポキシ化合物により合成されるアミンイミド類；エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペリジン等のジアミンとセバチン酸等の脂肪族ジカルボン酸との塩、2, 4, 4-トリメチル-2, 4, 7-トリヒドロキシフラバン等のポリアミンと、N, N'-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン等のポリヒドロキシフェノールとの塩、ポリアミンのフェニルホスホン酸塩、ポリアミンのフェニルリン酸塩；などが挙げられる。

【0035】本発明の組成物におけるチラン導入率をX、オキシラン環およびチラン環の合計に対する硬化剤の当量比をYとした場合に、X、Yが以下に示す関係を有するのが好ましい。ただし、ここでチラン導入率Xとは、化合物(A)、または化合物(A)および化合物(B)中のオキシラン環およびチラン環の合計に占めるチラン環のモル分率(%)をいう。

$$Y = (100 - X) / 100 \pm 0.2$$

$$Y = 0.1 \sim 0.7$$

発明の組成物においては、含有されるチラン環は、化学的に反応性が高く、チラン環の開環により生成する-SHが硬化反応に寄与するため、オキシラン環のみを含有する化合物を用いる場合に比べ、硬化剤の使用量

は、チイラン環の寄与分だけ少なくとも硬化性は良好に保たれる。ただし、Xが50%以上の範囲では、硬化剤の反応性が飽和して、用いる硬化剤の当量比は、Xの値に無関係に、Y=0.1~0.7の範囲であれば、硬化反応は良好に進む。Xが50%未満の場合は、XとYが上記の範囲であれば硬化性に優れ、より好ましくは、Yは、Y=(100-X)/100-0.1で与えられる。

【0036】また、本発明の組成物は、さらに改質用充填剤を含有することができる。改質用充填剤としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化アルミニウム、アルミニウム粉、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸アルミニウム、炭酸マグネシウム、タルク、クレー、カオリノン、マイカ、グラファイト、シリカ、珪藻土、アスベスト等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上を組み合わせても用いられる。これらの中でも、タルクや炭酸カルシウムが好ましい。本発明の組成物中の、改質用充填剤の含有量は、前記化合物(A)、または該化合物(A)および前記化合物(B)100重量部に対し、3~50重量部が好ましく、10~30重量部がより好ましい。この範囲であると、本発明の組成物が良好なチクソ性を有することができるからである。

【0037】また、本発明の組成物は、化合物(A)、または、化合物(A)および化合物(B)に、硬化剤を含み、改質用充填剤を含み、さらに、着色剤、増粘剤、防腐剤、乳化剤のいずれか少なくとも1種を含有することができる。これらの量は、化合物(A)、または、化合物(A)および化合物(B)100重量部に対し、1~30重量部が好ましい。

【0038】着色剤としては、無機顔料、有機顔料があり、無機顔料としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトポン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等を、有機顔料としては、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等を挙げることができる。増粘剤としては、メチルセルロース(CM C)、炭酸カルシウム等の高粘度を付与できるものが好適に挙げられる。防腐剤としては、有機錫、銅、砒素、塩素化合物等が使用でき、具体的にはペンタクロロフェノール、ペンタクロロフェノールラウレート、銅-8-ヒドロキシキノリン、ビス(トリ-n-ブチルチル)オキシド、第4級アンモニウム塩等が挙げられる。これらの防腐剤を含むことにより、バクテリア、菌に起因する、適温高温の好条件のものでの劣化、亀裂を有效地に防止することができる。乳化剤としては、ベントナイト、充填土等が挙げられる。

【0039】また、本発明の組成物は、前記硬化剤以外に、硬化促進剤を配合してもよい。硬化促進剤としては、例えば、亜リン酸エステル類、フェノール類、三級アミン類等が挙げられる。これらの中で、亜リン酸エステルを含有する本発明の組成物は、貯蔵中に増粘その他

の問題を生じない点で、好ましい。

【0040】用いられる亜リン酸エステル類としては、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリス(トリデシル)ホスファイト、ジフェニルモノ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、ジフェニルモノ(トリデシル)ホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、テトラフェニルテトラ(トリデシル)ペンタエリスリトールテトラホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリステアリルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2、4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、水添ビスフェノールA・ペンタエリスリトールホスファイトポリマー等のトリエステル体が挙げられる。また、これらのトリエステル体を部分的に加水分解したジー、あるいはモノエステル体も用いることができる。これらは1種単独でも2種以上を組み合わせて配合してもよい。これらの中でも、テトラフェニルテトラ(トリデシル)ペンタエリスリトールテトラホスファイト、ビス(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、水添ビスフェノールA・ペンタエリスリトールホスファイトポリマー等は、特に硬化の促進効果が高く、好適に用いられる。

【0041】三級アミンとしては、ベンジルメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノール、トリスジメチルアミノメチルフェノール、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-1,1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等が挙げられる。

【0042】本発明の組成物には、前記化合物(A)、または化合物(B)もしくは硬化剤、改質用充填剤、着色剤・増粘剤・防腐剤・乳化剤のいずれか少なくとも1種以外に、必要に応じて、各種の添加剤を配合することができる。例えば、可塑剤、チクソトロピ一性付与剤、老化防止剤、酸化防止剤、帶電防止剤、難燃剤、接着性付与剤、分散剤、溶剤等を配合することができる。

【0043】可塑剤としては、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート(DBP); アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル; ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル; オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル; リン酸トリクリジル、リン酸トリオクチル; アジピン酸プロピレングリコールポリエステル、アジピン酸ブチレングリコールボ

リエステル等が挙げられる。これらの可塑剤は、1種単独でも、2種以上を混合して使用してもよい。

【0044】チクソトロピー性付与剤としては、例えば、エアロジル（日本エアロジル（株）製）、ディスパロン（楠本化成（株）製）、炭酸カルシウム、テフロン等を、また帶電防止剤としては、一般的に、第4級アンモニウム塩、あるいはポリグリコールやエチレンオキサイド誘導体などの親水性化合物を挙げることができる。

【0045】老化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系等の化合物が挙げられる。酸化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)等が挙げられる。

【0046】難燃剤としては、例えば、クロロアルキルホスフェート、ジメチル・メチルホスホネート、臭素・リン化合物、アンモニウムポリホスフェート、ネオペンチルプロマイドーポリエーテル、臭素化ポリエーテル等が挙げられる。

【0047】接着性付与剤としては、例えば、テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペン-フェノール樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂等が挙げられる。

【0048】本発明の組成物は、主成分である化合物(A)は、分子内にチイラン環を少なくとも1個含み、硬化時にチイラン環が開環して水酸基よりも高い酸性度を有するチオール基を生じるため、従来のエポキシ樹脂系塗料やコーティング剤よりも高い密着力を示し、また、ポットライフを十分に保持しながらも、チイラン環がオキシラン環よりも高反応性であるために速硬化性を示すことができるものである。そのため、本発明の組成物は、金属やプラスチック等、種々の材質用の塗料もしくはコーティング剤としての用途に好適なものである。また、本発明の組成物は、臭いも少ない。従って、本発明の組成物を用いて塗装工事等を行えば、速硬化性により工事期間の短縮ができ、また、低臭であるので作業環境を良好に維持できる。また、高接着性のために塗装後、塗装表面に剥離が起こらない。また、改質用充填剤を含有する本発明の組成物では、従来のエポキシ樹脂系塗料やコーティング剤よりも高いチクソ性を示し、塗装作業時、液垂れが起こらない。

【0049】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

【0050】チイラン環を含む化合物の合成例1
チオシアノ酸カリウム121gを、エタノール75mlと水100mlの混合溶媒に溶解し、さらに、ビスフェノールAジグリシジルエーテル85gを加えて4時間放置した。その後、さらにビスフェノールAジグリシジルエーテル85gを加え、室温で40時間激しく攪拌した。次に、クロロホルムで抽出し、水洗後、硫酸マグネ

シウムを用いて、反応混合物を乾燥し、クロロホルムを減圧留去した後、減圧乾燥して、反応生成物を得た。得られた反応生成物のオキシラン環/チイラン環の含有割合を、NMRによって測定したところ、55/45であった。

【0051】この合成例にしたがって、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(1)（住友化学（株）製、商品名：E LA-128）を用い、このビスフェノールA型エポキシ樹脂(1)中のオキシラン環の全部または一部をチイラン環に置換して、オキシラン環/チイラン環の含有割合が80/20、50/50、30/70、20/80および100/0の化合物（以下、それぞれ、(1)のチイラン80%変性品、(1)のチイラン50%変性品、(1)のチイラン30%変性品、(1)のチイラン20%変性品または(1)のチイラン100%変性品という）を製造した。また、同様にして、脂肪族エポキシ樹脂(2)（旭電化（株）製、商品名：EP4080）中のオキシラン環/チイラン環の含有割合が80/20である化合物（以下、(2)のチイラン80%変性品という）を製造した。

【0052】（実施例1～6、比較例1～3）各例において、表1に示す配合処方で組成物を調製し、ポットライフ、剥離強度（基材密着性）および硬化時間（硬化性）の測定に供した。結果を表1に示す。なお、実施例1～6で得られた組成物100重量部に対し、改質用充填剤としてタルクを50重量部を配合した塗料組成物も、硬化性、基材密着性に優れる特性は同様であった。

【0053】ポットライフ

組成物を調製してから塗装開始までの保存安定性を観察し、比較例1（従来例1）を基準に評価した。比較例1で得られた組成物は、塗装開始まで約10分間の保存安定性は良好であった。表中、○は、比較例1に比して保存安定性が同等に良好であったことを示す。

【0054】剥離強度

100mm×25mm×2mmの寸法の鋼板（JIS G3141）を2枚用意し、JIS K6850に準拠して、それぞれの鋼板片の端部から12.5×25mmの面積に実施例、比較例で得られた組成物を塗布し、2枚の鋼板片の組成物を塗布した箇所を重ね合わせて接合して試験片を作成する。この試験片について、50mm/minの速度で引張りせん断試験を行い、剥離強度を測定した。また、ポリカーボネートについても同様の引張りせん断試験を行った。

【0055】硬化時間

組成物を調製後、20℃に放置し、タックがなくなるまでの時間（タックフリータイム）を硬化時間として測定した。

【0056】

【表1】

(11)

特開平11-209689

表 1

		実 施 例						比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
配 合	主 剤 ビスフェノールA型エポキシ樹脂(1) 脂肪族エポキシ樹脂(2) (1)のチイラン100%変性品 ($X = 100\%$) (1)のチイラン80%変性品 ($X = 80\%$) (1)のチイラン50%変性品 ($X = 50\%$) (1)のチイラン30%変性品 ($X = 30\%$) (2)のチイラン80%変性品 ($X = 80\%$)	100	100	100	100	100	50	100	100	50 50
	タルク	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	硬 化 剤 複素環式アミン系硬化剤	10	30	50	70	62.4	87.2	83.4	65.9	78.5
	ア ミ ン 添加 当 量 比 (Y)									
	ポットライフ	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎
	基 材 密 着 性									
	鋼 板 (MPa)	12	14	16.8	14.2	11.2	11.6	3.1	1.9	2.3
	ポリカーボネート (MPa)	3.9	4.1	5.4	4.4	3.3	3.7	3.1	1.6	2.2
	乾 燥 時 間 (分)	22	19	24	28	17	30	37	61	53

表中、化合物の単位は重量部である。

【0057】注 ビスフェノールA型エポキシ樹脂

(1) : 住友化学(株)製、商品名: E L A - 1 2 8

脂肪族エポキシ樹脂(2) : 旭電化(株)製、商品名:

E P 4 0 8 0

複素環式アミン系硬化剤: 油化シェルエポキシ(株)

製、商品名: エポメートQX-2:

(1)のチイラン100%変性品: ビスフェノールA型エポキシ樹脂(1)のオキシラン環の全部をチイラン環に置換した化合物

(1)のチイラン80%変性品: ビスフェノールA型エポキシ樹脂(1)のオキシラン環の一部をチイラン環に置換した化合物であって、チイラン環/オキシラン環の含有割合が80/20であるもの

(1)のチイラン50%変性品: ビスフェノールA型エポキシ樹脂(1)のオキシラン環の一部をチイラン環に置換した化合物であって、チイラン環/オキシラン環の含有割合が50/50であるもの

(1)のチイラン30%変性品: ビスフェノールA型エ

ポキシ樹脂(1)のオキシラン環の一部をチイラン環に置換した化合物であって、チイラン環/オキシラン環の含有割合が30/70であるもの

(2)のチイラン80%変性品: 脂肪族エポキシ樹脂

(2)のオキシラン環の一部をチイラン環に置換した化合物であって、チイラン環/エポキシ基の含有割合が80/20であるもの

【0058】

【発明の効果】本発明の組成物は、主成分である化合物(A)が、分子内にチイラン環を少なくとも1個含み、硬化時にチイラン環が開環して水酸基よりも高い酸性度を有するチオール基を生じるため、従来のエポキシ樹脂系塗料やコーティング剤よりも高い基材密着力を示し、また、ポットライフが十分な時間でありながらも、チイラン環がオキシラン環よりも高反応性であるため速硬化性を示すものである。また、本発明の組成物は低臭である。従って、本発明の組成物は、塗料やコーティング剤に好適に用いられる。